



TITLE:

# PET/PENブレンド高速紡糸繊維の 内部微細構造解析

AUTHOR(S):

辻, 正樹

---

CITATION:

辻, 正樹. PET/PENブレンド高速紡糸繊維の内部微細構造解析. 2004

ISSUE DATE:

2004-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/84766>

RIGHT:

学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得られていないため未掲載。

# PET/PEN ブレンド高速紡糸繊維の 内部微細構造解析

(課題番号 14550847)

平成14年度～平成15年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))研究成果報告書

京 都 大 学 図 書



1040946142

附 属 図 書 館

平成 16 年 5 月

研究代表者 辻 正 樹

(京都大学化学研究所)

# PET/PENブレンド高速紡糸繊維の内部微細構造解析

(研究課題番号 14550847)

平成 14年度～平成 15年度科学研究費補助金 (基盤研究(C)(2))

研究成果報告書

平成 16年 5月

研究代表者      辻      正      樹  
(京都大学化学研究所)

はしがき

この小冊子は、平成14年度と平成15年度の2年間にわたり交付された日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）によってなされた研究課題

「PET/PENブレンド高速紡糸繊維の内部微細構造解析」

の研究成果報告書である。

近年、国内外を問わずポリエステル繊維への見直しが高まってきている。中でも、強度、弾性率、耐熱性、寸法安定性等で優れた性質を有するポリエチレンナフタレート（PEN）繊維と汎用合成繊維であるポリエチレンテレフタレート（PET）繊維とのブレンド繊維への期待は非常に大きい。一方、超高強度ポリエチレン（ダイニーマ®）の成功に代表されるように、分子レベルでの構造制御による繊維の物性向上が、特にPET繊維のような汎用合成繊維に対して強く望まれている。我々は、微結晶レベルでの繊維構造の解明およびその断面異方性の解明を目指すことで、PET、PENおよびPET/PENブレンド繊維における分子レベルでの構造制御の突破口となると考え、本研究を申請した。

本研究は、汎用合成繊維であるPET繊維、PEN繊維およびPET/PENブレンド繊維に対する、物性の発現機構解明に直結し得る繊維構造解析手法の確立を主目的としている。すでに、我々と同様の目的に沿った研究が各々の繊維について数多く試みられているが、その大半は繊維の断面方向に関する情報を平均的に取り扱ったものであり、物性の発現機構の解明に直結するものではない。実際に、PET、PENの両繊維において高速紡糸法による繊維の製造が主流となっており、高速紡糸繊維特有のスキンコア構造、すなわち繊維の内層部と外層部で繊維構造が異なる断面異方性構造の物性に及ぼす影響を無視できないのが現状である。一方、いずれの繊維についても、微結晶レベルでの構造解析は行われていないが、物性のコントロールを考える上で、微結晶レベルでの微細構造の把握が必要であると考えられる。我々は、表面エッチング法と電子顕微鏡・原子間力顕微鏡観察とを組み合わせ、微結晶レベルでの表面構造の観察ならびにエッチングの進行に伴う表面構



造の変化を明らかにすることで断面異方性構造の追跡を行えると考えた。

電子顕微鏡には走査型(SEM)と透過型(TEM)があり、両者を複合した透過走査型(STEM)もある。このうちTEMは、光学顕微鏡では解像不可能な微小な試料でも拡大可視化できるだけでなく、モードを切り換えるだけで、その試料領域からの制限視野電子回折(SAED)パターンをも与えてくれるので、結晶性試料に対しては特に有用である。また、ある特定の回折反射のみを用いて結像すると暗視野像が得られ、その反射を与える配向状態にある微結晶が暗い背景中で明るく輝くので、それらの微結晶の分布状態がコントラスト良く観察できる。このようなTEMの長所を生かすべく本研究に取り組んだ結果、所期の成果が得られた一方では、試料作製を含めて種々の問題点も明らかになった：

- (1) 本研究では、繊維の内部微細構造、特に断面方向での異方性を明らかにする手段として、エッチング法による表面処理の進行に伴う微細構造の追跡を目指しており、追跡にはエッチング処理後表面のSEM観察ならびに原子間力顕微鏡(AFM)観察を行い、さらにエッチング処理後表面のレプリカによるTEM観察を行った。すでに予備実験において、過マンガン酸カリウム( $\text{KMnO}_4$ )溶液を用いた化学エッチングではPET繊維の非晶領域が優先的に除去されることを明らかにした。一方、化学エッチングに比べ処理条件のより正確なコントロールが可能なイオンエッチングも試み、非晶領域への重元素染色後のイオンスパッタエッチングも検討したが、現在までのところでは所期の成果は得られていない。
- (2) 断面異方性を解明する他の手段として、試料を液体窒素温度まで冷却可能なクライオウルトラミクロームによる超薄切片試料の作製も試みているが、薄切に際して構造破壊が生じるなど、未だ成果は得られていない。しかし超薄切片試料の直接TEM観察、およびその局所的電子回折ならびに暗視野観察等は、エステル交換反応等による複雑な構造を有すると思われるブレンド繊維の構造解析には特に有効な手段であると考えており、現在も包埋剤との相性や薄切温度などを検討中である。

上記のように、所期の目的がすべて達成できたわけではないが、本研究におい

て、PET、PEN、PET/PENブレンドならびにPBTなどのポリエステル的高速紡糸繊維あるいは高速紡糸繊維のモデルとしての配向薄膜においても積層ラメラ構造が可視化されたこと、さらに、得られた結果に基づいて、「シシカバブ構造におけるラメラ晶は、シシにホモエピタキシャル成長したものであり、結晶学的に等しい方位を有している」と一歩踏み込んだ「シシカバブ構造モデル」を提案できたことを強調しておきたい。

本研究の遂行にあたり、種々ご討論いただいた 京都大学化学研究所 鞠谷信三教授、実験・文献調査・資料整理にご助力いただいた博士課程大学院生 吉岡太陽氏、各種の高速紡糸繊維の作製にご協力いただいた東京工業大学理工学研究科 鞠谷雄士 教授、また、PBTペレットのご提供ならびに研究上のご協力をいただいた住友電装株式会社 研究評価センター 真鍋礼男 氏、横田義光 氏に感謝いたします。

#### 研究組織

研究代表者： 辻 正樹 （京都大学化学研究所・助教授）  
研究分担者： 河原 豊 （京都工芸繊維大学工芸科学研究科・助教授）

#### 交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合 計
平成14年度	2,300	0	2,300
平成15年度	1,200	0	1,200
総 計	3,500	0	3,500

## 研究発表

### (1) 学会誌等

1. T. Yoshioka, M. Tsuji, Y. Kawahara and S. Kohjiya; "Morphological study by TEM on uniaxially oriented thin films of PET, PEN and their blends", *Polymer*, **44**, No.26, 7997-8003 (2003).
2. 吉岡太陽, 辻 正樹, 河原 豊, 糴谷信三; 「ずり歪みにより作製したポリブチレンテレフタレート配向薄膜の結晶モルフォロジー」, *日本化学繊維研究所講演集*, **61**, 33-39 (2004).
3. T. Yoshioka, M. Tsuji, Y. Kawahara, T. Kikutani and S. Kohjiya; "Internal fine structures in the high-speed-spun fibers of poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)", (投稿予定).
4. T. Yoshioka, M. Tsuji, S. Kohjiya, Y. Kawahara, N. Manabe and Y. Yokota; "Shish-kebab structure as revealed by TEM of the uniaxially oriented thin film of PBT", (投稿予定).
5. T. Yoshioka, M. Tsuji, S. Kohjiya, Y. Kawahara, N. Manabe and Y. Yokota; "Morphological study by TEM on uniaxially oriented thin films of poly(butylene terephthalate)", (投稿予定).

### (2) 口頭発表またはポスター発表

1. 辻 正樹, 小原正義, 登阪雅俊, 富上忠浩, 糴谷信三, E.L. Bedia; 「ナイロン6, ナイロン6,6 およびそれらのブレンドの、溶液キャスト薄膜ならびに熔融結晶化薄膜のTEM観察」, 第46回日本学術会議材料研究連合講演会, 2002年 9月18-19日, 京都: 講演論文集, pp.152-153 (2002).
2. 吉岡太陽, 辻 正樹, 糴谷信三, 河原 豊, 鞠谷雄士, 河口昭義; 「PET, PEN およびそれらのブレンド物の一軸配向薄膜のTEM観察」, 第46回日本学術会議材料研究連合講演会, 2002年 9月18-19日, 京都: 講演論文集, p.154 (2002).
3. 辻 正樹; 「電子顕微鏡による結晶性高分子固体の高分解能観察」, 第27回高性能・高純度製品開発のための分析・評価技術 最新の機器展示・講演会, 2003年 2月18-20日, 大阪: 講演要旨集, pp.70-88 (2003).
4. 辻 正樹; 「電子顕微鏡による高分子固体構造の直接観察」, 高分子研究会, 2003年 3月 7日, 岡山: 予稿集, (2003).
5. 吉岡太陽, 辻 正樹, 河原 豊, 糴谷信三; 「ずり歪みにより作製したPBT配向薄膜のTEM観察」, 繊維学会年次大会, 2003年 6月11-13日, 京都: 予稿集2003, **58**, No.1, 114 (2003).
6. 辻 正樹, 小原正義, 登阪雅俊, 富上忠浩, 糴谷信三, E.L. Bedia; 「ナイロン6, ナイロン6,6 およびそれらのブレンドの、溶液キャスト薄膜ならびに熔融結晶化薄膜のTEMによるモルフォロジー観察」, 日本接着学会第41回年次大会, 2003年 6月26-27日, 大阪: 講演要旨集, pp.131-132 (2003).

7. T. Yoshioka, M. Tsuji, Y. Kawahara and S. Kohjiya; "Morphological study by TEM on uniaxially oriented thin films of PET, PEN and their blends", Polymer Processing Society 19th Annual Meeting (PPS-19), 2003年 7月 7-10日, Melbourne, Australia: Abst. PPS-19, p. 92 (2003).
8. 辻 正樹, 吉岡太陽, 糴谷信三, 河原 豊; 「ずり歪みにより作製したポリブチレンテレフタレート配向薄膜の結晶モルフォロジー」, 日本化学繊維研究所講演会(第61回), 2003年11月20日, 京都: 日本化学繊維研究所講演集, 61, 33-39 (2004); (2004年 3月発行、上記の「(1) 学会誌等」の第2番目に相当) .
9. 辻 正樹; 「結晶性高分子固体における微細構造の直接観察」, 日本材料学会第13回高分子材料シンポジウム, 2003年12月 5日, 京都: 予稿集, pp. 14-17 (2003).



## 目 次

研究の概要 .....	A1
-------------	----

## 研究成果

(1) ずり歪みにより作製したPBT配向薄膜のTEM観察 .....	1
(2) ナイロン6, ナイロン6,6 およびそれらのブレンドの、溶液キャスト 薄膜ならびに溶融結晶化薄膜のTEM観察 .....	2
(3) PET、PENおよびそれらのブレンド物の一軸配向薄膜の TEM観察 .....	4
(4) ナイロン6, ナイロン6,6 およびそれらのブレンドの、溶液キャスト 薄膜ならびに溶融結晶化薄膜のTEMによるモルフォロジー観察 .....	5
(5) Morphological study by TEM on uniaxially oriented thin films of PET, PEN and their blends .....	7
(6) 結晶性高分子固体における微細構造の直接観察 .....	8
(7) Morphological study by TEM on uniaxially oriented thin films of PET, PEN and their blends .....	13
(8) ずり歪みにより作製したポリブチレンテレフタレート配向薄膜の 結晶モルフォロジー .....	21
(9) Internal fine structures in the high-speed-spun fibers of poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) .....	29
(10) Shish-kebab structure as revealed by TEM of the uniaxially oriented thin film of PBT .....	47
(11) Morphological study by TEM on uniaxially oriented thin films of poly(butylene terephthalate) .....	57

## 研究の概要

構造制御による繊維の物性向上が、特にポリエチレンテレフタレート(PET)繊維に代表される汎用合成繊維に対して強く望まれており、そのためには、各繊維が有する物性の発現機構解明に直結し得る「繊維構造解析手法」の確立が不可欠である。

本研究では、汎用合成高分子であるPET、ポリエチレンナフタレート(PEN)、PET/PENブレンドおよびポリブチレンテレフタレート(PBT)の高速紡糸繊維に対して、表面エッチング法や超薄切片法と、主として透過型電子顕微鏡(TEM)による観察とを組み合わせを行い、微結晶レベルでの表面構造観察、さらに、エッチングの進行に伴う表面構造の変化から繊維構造における断面異方性の追跡によって、また、これらの繊維に対するモデルとなり得る一軸配向薄膜のTEM観察等によって、これらの繊維が有する物性の発現機構の解明を目指すとともに、繊維構造解析手法の確立も目指した。これらの目的に向けて、平成14年度ならびに平成15年度に得られた研究成果の概要ならびに今後解決すべき問題点等を、各年度毎に以下に示す。

### 平成14年度

1) PENについては、表面エッチング法と走査型電子顕微鏡(SEM)法や原子間力顕微鏡(AFM)法との組み合わせによる高速紡糸繊維の表面観察を、またTEMによる直接観察が可能な一軸配向薄膜の作製とそれらのTEM観察を試みた：

1-1. アルカリエッチングしたPEN繊維のSEM観察により、紡糸速度4 km/分を境に高速度側で、繊維軸方向に沿った細長い溝がほぼ等間隔で観察され、高速紡糸によるフィブリル構造の形成が示唆された。さらに、高倍率観察により、数百nmオーダーの「網目模様」が確認された。また、アルカリエッチング処理により出現したフィブリルのAFM観察により、積層ラメラ様の構造が確認された。

1-2. 「ずり歪み」により作製した一軸配向PEN薄膜に対して、PETやPET/PENブレンド物の一軸配向薄膜とのモルフォロジーの比較を試みた。PEN薄膜の制限視野電子回折(SAED)パターンは高度な一軸配向性を示し、さらに、高速紡糸PEN繊維の広角X線回折(WAXD)と同様に $\alpha$ 型および $\beta$ 型結晶の反射を与えることから、このような一軸配向薄膜は高速紡糸繊維のモデル薄膜として適当であると考えられる。「ずり歪み」により作製したPET薄膜についても、SAEDと高速紡糸PET繊維のWAXDとの良い一致が確認された。一方、PET/PENブレンドでは、ずり歪みをかけるまでの熔融状態をできる限り時間短縮することによりエステル交換反応

を抑制し、PETとPENの各々の結晶反射が混在した高度な一軸配向性を示すSAEDパターンが得られた。各薄膜試料の赤道反射を用いた暗視野像から、PENは一軸配向下でもラメラ晶を形成し、その傾向はPETよりも強いことが示された。結果として、PET成分の増加に伴ってモルフォロジーがPEN型からPET型に変わることがわかった。さらに、PENのラメラ形成がPETの混入によって阻害されること、逆にPENの混入によってPETの結晶化が抑制されることなども示された。

2) モルフォロジーの比較のため、ナイロン6、ナイロン6,6 および それらのブレンドの、溶液キャスト薄膜ならびに熔融結晶化薄膜のTEM観察も行った。PETやPENの仲間であるポリブチレンテレフタレート(PBT)についても、ずり歪みにより配向薄膜を作製し、TEM観察等を開始した。

#### 平成15年度

1) PEN、PET、PET/PENブレンドについては、昨年度に行ったTEMによる配向薄膜のモルフォロジー観察の結果を、第19回高分子加工学会年次大会(PPS-19; オーストラリア国メルボルン市、7月7~10日)にて口頭発表し、さらに学術論文として *Polymer* 誌に発表した。

2) モルフォロジーの比較のため、PETやPENの仲間であるポリブチレンテレフタレート(PBT)についても、熔融物に「ずり歪み」を与えることにより配向薄膜を作製し、TEM観察した。SAEDパターンは $\alpha$ 型結晶の回折反射のみから成り、一軸配向性を示したが、反射は全てアーク状であり、PET、PENならびにPET/PENブレンドと比較して、配向度はかなり低かった。しかしPBTでは、PETやPENよりも明瞭な積層ラメラ構造が観察された。暗視野観察において、PBT薄膜をずり方向(即ち、繊維軸)まわりに傾斜すると、数枚から数十枚の積層ラメラから成る集団が一体となって出現あるいは消失した。従って、「シシ」そのものは直接には認められなかったが、これらの積層ラメラはシシカバブ構造を形成していると結論した。結果は、平成15年度繊維学会年次大会(京都、6月11~13日)ならびに第61回日本化学繊維研究所講演会(京都、11月20日)にて口頭発表した。

3) PET、PEN、PET/PENブレンドならびにPBTの配向薄膜のTEM観察の結果に基づいて、「シシカバブ構造におけるラメラ晶はシシにホモエピタキシャル成長したものであり、結晶学的に等しい方位を有している」と一歩踏み込んだ「シシカバブ構造モデル」を提案した。

4) PBTの高速紡糸繊維を種々の紡糸速度で作製したが、現時点ではまだ最適なエッチング条件が得られていない。PBTを始め、準備したすべての高速紡糸繊維に対して超薄切片作製も試みているが、今のところまだ、納得できる結果は得られていない。